

Japanese Patent Office (JP)

UNEXAMINED PATENT PUBLICATION(A)

(11) Unexamined Patent Publication No.: 07-032740
(43) Date of Publication: February 3, 1995

(51) Int. Cl.: B41M 5/26

Examination not requested

Number of Claims: 1 FD (total 9 pages)

(21) Patent Application
No.: 1993-202039

(22) Filing Date:
July 23, 1993

(71) Applicant: 000122298
New Oji Paper Co., Ltd.
4-7-5, Ginza, Chuo-ku, Tokyo,
Japan
(72) Inventor: Katsuaki MATSUBAYASHI
c/o Tokyo Shohin Kenkyusyo of New
Oji Paper Co., Ltd., 1-10-6,
Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan
(72) Inventor: Syuji SAITO
c/o Tokyo Shohin Kenkyusyo of New
Oji Paper Co., Ltd., 1-10-6,
Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan
(72) Inventor: Hiroshige YAMAUCHI
c/o Tokyo Shohin Kenkyusyo of New
Oji Paper Co., Ltd., 1-10-6,
Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan
(74) Attorney:
Patent Attorney Hiroshi NAKAMOTO et
al.

(continued on the last page)

(54) [Title of the invention]

PRODUCTION PROCESS OF HEAT-SENSITIVE RECORDING SHEET

(57) [Abstract]

[Object] A heat-sensitive recording sheet which is excellent in image quality as well as in glossiness and image clarity.
[Constituion] A process for producing a heat-sensitive recording sheet, comprising the steps of providing a heat-sensitive coloring layer on at least one side of a substrate; providing on the heat-sensitive coloring layer, or on an intermediate layer provided on the heat-sensitive coloring layer, a gloss layer coating composition layer curable by irradiation with an electron beam and having one surface adhered to the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer and the other surface adhered to a highly smooth shaping surface; curing the coating layer by irradiation with an electron beam; and releasing the cured coating layer from the highly smooth shaping surface.

[Claims]

[Claim 1] A process for producing a heat-sensitive recording sheet, comprising the steps of:

5 providing a heat-sensitive coloring layer on at least one side of a substrate;

providing on the heat-sensitive coloring layer, or on an intermediate layer provided on the heat-sensitive coloring layer, a gloss layer coating composition layer curable by irradiation with an electron beam and having

10 one surface adhered to the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer and the other surface adhered to a highly smooth shaping surface;

curing the coating layer by irradiation with an electron beam; and

15 releasing the cured coating layer from the highly smooth shaping surface.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

20 The present invention relates to a heat-sensitive recording sheet, more specifically to a heat-sensitive recording sheet which provides recorded images that are excellent in image quality, as well as in glossiness and image clarity.

25 [0002]

[Prior Art]

Heat-sensitive recording sheets generally comprise a support made of paper, synthetic paper, plastic film or the like, and a heat-sensitive coloring layer 5 formed on one side of the support and containing as main constituents a colorless or pale-colored coloring substance such as electron-donating leuco dye, an organic acidic developer such as an electron-accepting phenol compound, and a binder. The color-forming dye is reacted 10 with the developer upon application of thermal energy to thereby form a colored recorded image. Such recording sheets have advantages in that recording devices used therefor are compact, inexpensive and easy to maintain, and thus are in extensive use not only as recording media 15 for facsimile machines, ticket-vending machines, scientific measuring instruments and so on, but also as output media in printers or plotters for POS labels, CAD, CRT medical images or the like.

[0003]

20 Among them, for use in image printers in CRT medical measuring instruments which require uniformity and high resolution in recorded images and for use in CAD plotters which require dimensional stability and fine-line recording, synthetic paper of multi-layer structure and 25 biaxially oriented thermoplastic resin films optionally

containing an inorganic pigment are used. For high value-added heat-sensitive recording sheets, such as video printer paper, not only high image quality, but also enhanced glossiness and image clarity are demanded.

5 However, in order to achieve enhanced glossiness and image clarity as well as excellent quality in recorded images, such as high uniformity and resolution, it is necessary to improve the texture and cushioning characteristics of the substrate and additionally to impart high smoothness to
10 the outermost layer of the heat-sensitive recording sheet.

[0004]

One known method disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication No. 1987-279980 is to use a coating composition that is curable with an ultra-violet beam or an electron beam in order to impart high smoothness to the outermost layer of a heat-sensitive recording sheet. While this method gave high glossiness, it generated rippling on the surface due to shrinking during curing, thus interfering with image clarity, and
20 resulting in unsatisfactory quality.

[0005]

[Problems to Be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to solve the aforementioned problems associated with the prior art
25 heat-sensitive recording sheets and provide a heat-

sensitive recording sheet which is excellent in image quality as well as in glossiness and image clarity.

[0006]

[Means for Solving the Problems]

5 The present inventors conducted intensive research to achieve the above object and found that a gloss layer which is absolutely free of rippling due to shrinking during curing can be produced either by applying onto a substrate heat-sensitive coloring layer, or onto an
10 intermediate layer when such an intermediate layer is provided on the heat-sensitive coloring layer, a coating composition comprising as the main component an unsaturated organic compound curable by irradiation with an electron beam, bringing the resulting coating into
15 close contact with a shaping surface having high smoothness, curing the coating with an electron beam, and then releasing the resulting layer from the shaping surface to thereby transfer the high smoothness of the shaping surface to the gloss layer cured by the electron beam; or by applying the coating composition onto the
20 shaping surface, laminating the resulting coating with a substrate heat-sensitive coloring layer, or with an intermediate layer when such an intermediate layer is provided on the heat-sensitive coloring layer, curing the
25 coating with an electron beam, and then releasing the

resulting layer from the shaping surface to thereby transfer the high smoothness of the shaping surface to the gloss layer cured by the electron beam. The present invention was developed based on this finding.

5 [0007]

The present invention provides a process for producing a heat-sensitive recording sheet, comprising the steps of providing a heat-sensitive coloring layer on at least one side of a substrate, providing on the heat-sensitive coloring layer, or on an intermediate layer provided on the heat-sensitive coloring layer, a gloss layer coating composition layer curable by irradiation with an electron beam and having one surface adhered to the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer and the other surface adhered to a highly smooth shaping surface, curing the coating layer by irradiation with an electron beam, and releasing the cured coating layer from the highly smooth shaping surface.

[0008]

20 More specifically, the present invention provides a process for producing a heat-sensitive recording sheet, comprising the steps of providing a heat-sensitive coloring layer on at least one side of a substrate, and forming a gloss layer on the heat-sensitive coloring layer or on an intermediate layer provided on the

heat-sensitive coloring layer, characterized in that the gloss layer is formed by either:

- (1) a. forming an electron beam-curable coating composition layer on the heat-sensitive coloring layer or on the intermediate layer,
5 b. bringing the formed coating composition layer into close contact with a highly smooth shaping surface,
10 c. curing the coating composition layer by irradiation with an electron beam, and
d. releasing the gloss layer formed of the cured coating composition layer from the shaping surface; or
15 (2) a'. forming an electron beam-curable coating composition layer on a highly smooth shaping surface,
b'. bringing the formed coating composition layer into close contact with the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer,
20 c'. curing the coating composition layer by irradiation with an electron beam, and
d'. releasing the gloss layer formed of the cured coating composition layer from the highly smooth shaping surface.

25 [0009]

Examples of the substrate to be used in the present invention include synthetic paper prepared by heating and kneading a polyolefin resin and a white inorganic pigment, extruding the melt from a die, 5 stretching the extrudate in the longitudinal direction, laminating one or two layers of a film formed from a polyolefin resin and a white inorganic pigment on both sides of the longitudinally stretched film, and stretching the obtained laminated film in the transverse direction to 10 make the film translucent or opaque. Further examples include a film formed by heating and kneading polyethylene, polypropylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer resin, polyvinyl chloride, polystyrene, polyester or like thermoplastic resin either singly or in combination, 15 extruding the melt from a die and biaxially stretching the extrudate; an opaque film formed from a mixture of the above-exemplified resin and a white inorganic pigment by biaxial stretching; and a paper made of pulp fibers such as wood-free paper, mechanical paper, roll paper, recycled 20 paper, coated paper and the like. A support made of pulp fibers, when used, is preferably provided thereon with a coating layer before being provided with a heat-sensitive layer in order to improve the uniformity of the images.

[0010]

25 The heat-sensitive coloring layer according to

the present invention can be formed by applying a heat-sensitive coloring layer coating composition which mainly comprises a colorless or pale-colored electron-donating leuco dye, an organic acidic substance that causes the 5 leuco dye to develop a color by application of heat, and a binder, and which optionally comprises a cross-linking agent, a pigment, or a heat-fusible substance. It is generally preferred, from the viewpoint of coloring sensitivity and color density, that the coating amount of 10 the heat-sensitive coloring layer be 3 to 15 g/m². The coating may be performed using a technique generally employed by those skilled in the art, such as air knife coating, Meyer bar coating, blade coating, reverse roll coating or slit die coating. The surface of the heat-sensitive coloring layer may be subjected to a smoothing 15 treatment, for example, with a super calender, gloss calender, machine calender or the like, in order to improve the coatability and thereby enhance the recording density and sensitivity.

20 [0011]

As the color-forming dye, a colorless or pale-colored electron-donating leuco dye that reacts with the developer upon heating to develop a color is used. The color-forming dye usable in the present invention includes, 25 for example, at least one member selected from the group

consisting of 2,2 bis{4-[6'-(N-cyclohexyl-N-methylamino)-3'-methylspiro(phthalide-3,9'-xanthene)-2'-ylamide]phenyl}propane, 3-diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-dimethylamino-7-chloroanilinofluoran, 3-[N-ethyl-N-(p-methylphenyl)amino]-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-diethylamino-7-(metatrifluoromethyl)anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofurfuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isopentyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N,N-dibutyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran and like fluoran-based dyes.

[0012]

The developer used in the present invention
15 comprises an electron-accepting organic acidic substance
that reacts with the color-forming dye upon heating to
thereby develop a color. The developer is liquefied or
evaporated at room temperature or higher, preferably 70°C
or higher, so that it can react with the color-forming dye,
20 thereby causing the dye to develop a color. The developer
is generally used in an amount of 1 to 5 weight parts,
preferably 1.5 to 3 weight parts, per weight part of the
color-forming dye in order to maximize the color density.

[0013]

25 The developer includes, for example, at least

one member selected from the group consisting of 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol A), 4,4'-isopropylidenebis(2-chlorophenol), 4,4'-isopropylidenebis(2-methylphenol), 4,4'-
5 isopropylidenebis(2,6-t-butylphenol), 4,4'-sec-butylidenediphenol, 4,4'-cyclohexylidenediphenol, 4-t-butylphenol, 4-phenylphenol, 4-hydroxydiphenoxide, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone, 3,3'-dihydroxydiphenylsulfone, 3,3'-diamino-4,4'-
10 dihydroxydiphenylsulfone, 3,3'-diallyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, 3,3'-dichloro-4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, 4-hydroxydiphenylsulfone, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone, 4-hydroxy-4'-benzyloxydiphenylsulfone, 2,4-dihydroxydiphenylsulfone,
15 2,4-dihydroxy-4'-methyldiphenylsulfone and 3,4-dihydroxyphenyl-p-tolylsulfone.

[0014]

According to the present invention, the heat-sensitive coloring layer may contain either a water-soluble resin or a water-dispersible resin as the binder.
20 Examples are water-soluble resins such as polyvinyl alcohol, starch, modified starch, gum arabic, gelatin, casein, chitosan, methyl cellulose, hydroxy methycellulose, hydroxy ethylcellulose, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid salt, polyacrylamide, polyester resins, styrene-
25

acrylate copolymer resins, styrene-maleic anhydride copolymer resins, methylvinylether-maleic anhydride copolymer resins and isopropylene-maleic anhydride copolymer resins, and water-dispersible resins such as 5 vinyl acetate emulsion, acrylate copolymer emulsion, methacrylate copolymer emulsion, polyurethane emulsion, polyvinyl chloride emulsion, SBR latex, MBR latex and like emulsions having a good film-forming ability, i.e., a minimum film-forming temperature of 20°C or lower. These 10 resins can be used singly or in combination.

[0015]

It is, however, important to assure that the mixture, which is obtained by mixing the binder with a dispersion of each of the color-forming dye and the 15 developer, does not develop a color, coagulate or exhibit high viscosity, and that the formed heat-sensitive recording layer film is tough and free from desensitization. Preferably, the binder is contained in the heat-sensitive coloring layer in an amount of 8 to 20% 20 based on the solids of the heat-sensitive coloring layer. An amount of less than 8% decreases the strength of the coating film, while an amount of more than 20% deteriorates the sensitivity.

[0016]

25 The heat-sensitive coloring layer may also

contain a cross-linking agent for curing resins for the purpose of increasing its water resistance. Examples of the cross-linking agent include glyoxal, dialdehyde starch and like dialdehyde compounds, polyethyleneimine and like 5 polyamine compounds, epoxy compounds, polyamide resins, melamine resins, glyceringlycidylether and like diglycidyl compounds, dimethylolurea compounds, aziridine compounds, block isocyanate compounds, ammonium persulfate, ferric chloride, magnesium chloride, sodium tetraborate, 10 potassium tetraborate and like inorganic compounds, boric acid, boric acid triesters, boron-based polymers, etc. The cross-linking agent may be used in an amount of 1 to 10% based on the solids of the heat-sensitive coloring layer.

15 [0017]

The heat-sensitive coloring layer may further contain, in order to prevent stinking and generation of residual substances, a finely powdered pigment which has high whiteness and an average particle size of 5 μm or 20 smaller. Examples of such pigments include inorganic pigments such as calcium carbonate, magnesium carbonate, kaolin, clay, talc, calcined clay, silica, diatomaceous earth, synthetic aluminum silicate, zinc oxide, titanium oxide, aluminum hydroxide, barium sulfate and surface-25 treated calcium carbonate and silica; and organic pigments

such as urea-formalin resins, styrene-methacrylic acid copolymer resins and polystyrene resins. Preferably, the pigment is contained in an amount of 40% or less based on the solids of the heat-sensitive coloring layer so as to 5 prevent a reduction in color density.

[0018]

Examples of usable heat-fusible substances include stearic acid amide, stearic acid bisamide, oleamide, palmitic acid amide, cocamide, behenamide and 10 like fatty acid amides, zinc stearate, calcium stearate, polyethylene wax, carnauba wax, paraffin wax, ester wax and like waxes (or lubricants), dimethyl terephthalate, dibutyl terephthalate, dibenzyl terephthalate, dibutyl isophthalate, phenyl 1-hydroxynaphthoate, 1,2-di(3- 15 methylphenoxy)ethane, 1,2-diphenoxyethane, 1-phenoxy-2-(4-methylphenoxy)ethane, diphenyl carbonate, p-benzylbiphenyl, 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol), 4,4'-butylidenebis(6-t-butyl-3-methylphenol), 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butane, 2,2'- 20 methylenebis(4-ethyl-6-t-butylphenol), 2,4-di-t-butyl-3-methylphenol, 4,4'-thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol) and like hindered phenols, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole, 2-hydroxy-4-benzyloxybenzophenone and like sensitizers, antioxidants 25 and UV absorbers.

[0019]

Generally, it is preferred that the heat-fusible substance be contained in the heat-sensitive coloring layer in an amount of 4 weight parts or less per weight 5 part of the developer. For the purpose of improving the wetting property of the heat-sensitive coloring layer coating composition and preventing fish eyes in the coating, it is possible to further add a wetting property improver such as acetylene glycol or dialkyl 10 sulfosuccinate, a dispersing agent for pigment, a defoaming agent, a fluorescent dye and the like.

[0020]

In the heat-sensitive recording sheet of the present invention, it is effective to provide an 15 intermediate layer between the heat-sensitive coloring layer and the gloss layer from the standpoint of ensuring adhesion between the heat-sensitive coloring layer and the gloss layer, preventing the fogging which is apt to occur during the application or curing of the gloss layer, etc. 20 The intermediate layer can be formed by applying, onto the heat-sensitive coloring layer, a coating composition comprising as main constituents a water-soluble and/or a water-dispersible resin, a pigment, a lubricant and a cross-linking agent such that the coating amount after 25 drying is 1.0 to 5.0 g/m². A coating amount of less than

1.0 g/m² results in a coating film unevenly formed and having pinholes and defects, thus leading to degraded image quality and surface characteristics. On the other hand, a coating amount exceeding 5.0 g/m² results in 5 decreased sensitivity and therefore lowered recording density. The coating may be performed by the same method as that employed for the formation of the heat-sensitive coloring layer.

[0021]

10 In order to facilitate the formation of the gloss layer and to thereby improve the recording density, sensitivity and glossiness, the surface of the intermediate layer may be subjected to a smoothing treatment with a super calender, gloss calender, machine 15 calender or the like. Preferably, the water-soluble and/or water-dispersible resin used in the invention have a low crystallinity and high film-forming ability and binding capacity, and turn into a colorless, transparent continuous coating film after drying. Such resins can be 20 suitably selected from those used for the heat-sensitive coloring layer.

[0022]

In the intermediate layer, the resin is contained in an amount of preferably 20 to 80% and the 25 pigment is contained in an amount of preferably 20 to 40%

based on the solids of the intermediate layer. If the resin is contained in an amount of more than 80%, sticking may be caused during recording. If the resin is contained in an amount of less than 20%, the barrier property of the 5 coating film is degraded, thereby causing fogging and, additionally, the ability to prevent penetration of the inner coating layer coating composition is decreased, ultimately failing to strengthen the adhesion between the heat-sensitive coloring layer and the gloss layer.

10 [0023]

The pigment to be contained in the intermediate layer of the invention can be suitably selected from those used for the heat-sensitive coloring layer. Preferably, the pigment is used in an amount of 20 to 80% based on the 15 solids of the intermediate layer. An amount of less than 20% degrades the adhesion property of the ionizing radiation-curable resin, whereas an amount of more than 80% degrades the barrier property. If required, the intermediate layer of the invention may further contain a 20 cross-linking agent and a lubricant, suitably selected from those used for the heat-sensitive coloring layer. Preferably, the amount of the cross-linking agent and the lubricant to be contained is 80% or less and 10% or less, respectively, based on the solids of the intermediate 25 layer.

[0024]

The gloss layer of the invention can be formed by applying, onto the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer, a coating composition comprising as 5 main constituents an electron beam-curable compound, a pigment and a lubricant in an amount of 0.5 to 10.0 g/m². If the coating amount is more than 10.0 g/m², the sensitivity is deteriorated and, even with the help of an increased coating amount of the heat-sensitive coloring 10 layer, the recording density is decreased. If the coating amount is less than 0.5 g/m², the releasability from the shaping surface after curing is degraded and, further, high image clarity and glossiness are not likely to be achieved.

15 [0025]

The electron beam-curable coating composition for gloss layer of the invention is cured in accordance with either of the following two methods. One method comprises directly applying the electron beam-curable 20 coating composition for gloss layer onto the heat-sensitive coloring layer or onto the intermediate layer provided on the heat-sensitive coloring layer, bringing the resulting coating film into close contact with a highly smooth shaping surface, and irradiating the 25 resulting laminate with an electron beam from the opposite

side of the heat-sensitive recording sheet or from the highly smooth shaping surface side. The other method comprises applying the electron-beam curable coating composition to a highly smooth shaping surface, bringing 5 the resulting coating film into close contact with the heat-sensitive coloring layer or the intermediate layer provided on the heat-sensitive coloring layer, and irradiating the resulting laminate with an electron beam from the opposite side of the heat-sensitive recording 10 sheet or from the highly smooth shaping surface side. The latter method is advantageous in that, even if an organic solvent that causes the heat-sensitive coloring layer to form a color is contained in the electron beam-curable coating composition, it does not cause fogging because it 15 is allowed to evaporate before bringing the coating composition into close contact with the heat-sensitive coloring layer or with the intermediate layer.

[0026]

Examples of the electron beam-curable 20 unsaturated organic compound to be used in the gloss layer of the invention include acrylate or methacrylate monomers and oligomers having at least one ethylenically unsaturated bond. Specific examples include, but not limited to, monofunctional monomers such as N- 25 vinylpyrrolidone, acrylonitrile or derivatives thereof,

styrene or derivatives thereof, acrylamide and like amide group-containing monomers; benzyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, phenoxyethyl acrylate, nonylphenoxyethyl acrylate, acrylates of ϵ -caprolactone adducts, butoxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, N,N-dimethylamino (meth)acrylate, N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate, 3-phenoxypropyl acrylate, 2-methoxyethyl (meth)acrylate and like acrylates or methacrylates.

[0027]

Specific examples also include monomers having two or more ethylenically unsaturated bonds such as hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, tricyclodecane-dimethylol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, ditrimethylolpropane tetraacrylate, diacrylate of ethylene oxide-modified bisphenol A and the like.

[0028]

Specific examples also include compounds that can serve as lubricants such as stearyl-modified pentaerythritol diacrylate, lauryl (meth)acrylate and like

fatty acid acrylates or methacrylates, silicone-modified (meth)acrylates, fluorine-modified (meth)acrylates, etc. These compounds, having at least one ethylenically unsaturated bond, can be used either singly or in a 5 combination of two or more species as required.

[0029]

For increasing the flexibility and toughness of the gloss layer, it is effective that the ethylenically-unsaturated-bond-containing monomer above be used with at 10 least one acrylate or methacrylate oligomer having at least one ethylenically unsaturated bond in the molecule, such as urethane acrylate oligomer, polyester acrylate oligomer and butadiene-modified acrylate oligomer. When the ethylenically-unsaturated-bond-containing monomer or 15 oligomer described above has high viscosity, it is possible that it be either diluted with an organic solvent, then applied and dried, or that it be emulsified for increased operability or diluted with water (if it is water-soluble), then applied and dried, and finally cured 20 with an electron beam.

[0030]

The electron beam-curable composition according to the invention may incorporate a polymer that is soluble therein. However, the use of the polymer in an 25 excessively large amount impairs the curability of the

coating film and is not preferable from the standpoint of resistance to scratches, resistance to organic solvents, etc. The pigment to be used in the gloss layer may be suitably selected from those used for the heat-sensitive 5 coloring layer. Preferably, the pigment is used insofar as it does not impair the coatability and curability. If necessary, a non-reactive lubricant having no ethylenically unsaturated bond may also be used, insofar as it does not impair the desired curability as in the 10 case of other non-reactive substances.

[0031]

Examples of the non-reactive lubricant to be used in the gloss layer of the invention include zinc stearate, calcium stearate, polyethylene wax, carnauba wax, 15 paraffin wax, ester wax and like waxes, lauryl phosphate, oleyl phosphate, stearyl phosphate and like alkyl phosphates and alkali metal salts or amine salts, lauryl sulfonate, oleyl sulfonate, stearyl sulfonate and like alkyl sulfonates and alkali metal salts or amine salts, 20 glyceryl monomyristate, glyceryl monostearate, glyceryl monooleate, glyceryl distearate, glyceryl dioleate and like glycerine fatty acid esters, diglyceryl monolaurate, diglyceryl dilaurate, tetraglyceryl monolaurate, hexaglyceryl monolaurate, decaglyceryl monolaurate and 25 like polyglycerine fatty acid esters. Selection should be

made from those which do not cause desensitization, decoloring or fogging.

[0032]

Electron-beam accelerators for use in electron beam irradiation are not limited and include, for example, electron-curtain type, scanning type and like electron beam irradiators. Among them, those of electron-curtain type which are inexpensive and capable of obtaining high output can be effectively used. An electron beam is irradiated at an accelerating voltage of preferably 100 kV or higher. In order to minimize the damage to the substrate, it is preferred that the curing be successfully accomplished with a minimum absorption dosage of the electron beam.

15 [0033]

The surface of the gloss layer formed as described above exhibits high smoothness, excellent glossiness and image clarity. Specifically, it is preferred that the glossiness be 80% or higher when measured at an angle of 75 degrees in accordance with JIS-Z-8714, and that the image clarity be 80% or higher, preferably 90%, when converted from the value of distinctness of image measured at an optical comb width of 2 mm in accordance with JIS-K-7105.

25 [0034]

The highly smooth shaping surfaces which can be used for the present invention are those having dimensional stability, such as, metal drums, metal rolls, metal films and plastic films. It is required that the 5 surface be highly polished into a specular gloss. If required, a mold release agent can be applied to the shaping surface to facilitate easy separation of the surface. Examples of usable mold release agents include zinc stearate, calcium stearate and like higher fatty 10 acid-based mold release agents, polyethylene wax and like waxes, silicone compounds and like mold release agents, etc.

[0035]

[EXAMPLES]

15 The present invention will be described below in further detail with reference to the following examples to which, however, the invention is not limited.

Example 1

A heat-sensitive coloring layer coating 20 composition obtained as described later was applied to one surface of commercially available synthetic paper (trade name "YUPO FPG80", product of YUPO Corporation) in an amount of 5.5 g/m² on a dry weight basis by a bar coating method, and thereon was applied an intermediate layer 25 coating composition in an amount of 1.5 g/m² on a dry

weight basis. To the resultant intermediate layer, a gloss layer coating composition was applied in an amount of 3.0 g/m². Thereafter, the coated surface was brought into close contact with a 75- μ m-wide PET film (trade 5 name "Lumirror T", product of TORAY Industries, Inc.), and the formed gloss layer was then cured by irradiation with an electron beam from the PET film side at an absorbed dose of 3.0 Mrads and an accelerating voltage of 175 kV with an electron-curtain type electron beam accelerator 10 (product of Energy Sciences, Inc.). After the completion of the curing, the PET film was separated from the gloss layer, whereby a heat sensitive recording sheet was obtained.

[0036]

15 • Preparation of heat-sensitive coloring layer coating composition

Dispersion A (heat-sensitive color-forming dye dispersion)

3-(N,N-dibutyl)amino-6-methyl-7-	
anilinofluoran	20 parts
20 10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	20 parts
Water	10 parts

Dispersion B (developer dispersion)

4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	50 parts
10% aqueous solution of polyvinyl alcohol	50 parts
25 Water	25 parts

[0037]

Each of Dispersions A and B were separately dispersed and pulverized to an average particle size of $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ with an Ultra Visco Mill. Thereafter, 30 parts 5 of Dispersion A, 90 parts of Dispersion B, 52 parts of a 60% slurry of calcium carbonate, 40 parts of a 10% aqueous solution of polyvinyl alcohol, 28 parts of a SBR latex (trade name "L-1537", solid conc. 50%, product of Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 parts of stearic acid 10 amide (trade name "Cerozol A-877", solid conc. 26.5%, product of Chukyo Yushi Co., Ltd.) and 82 parts of water were mixed to thereby obtain a heat-sensitive coloring layer coating composition.

[0038]

15 • Intermediate layer coating composition (solid conc. 15%)

An intermediate layer coating composition was prepared by mixing the following:

20	60% dispersion of kaolinitic clay (with an average particle size of $0.6 \mu\text{m}$)	42 parts
25	Aqueous solution of carboxylic acid-modified polyvinyl alcohol (solid conc. 10%) (trade name "Gohsenal T-330", product of The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)	200 parts
25	Acrylic emulsion	

	(trade name "SC-2250", solid conc. 40%, product of Nippon Shokubai Co., Ltd.)	100 parts
	Solution of dimethylolurea	
	(trade name "J-001", solid conc. 30%, product of Showa Denko K.K.)	33 parts
5	40% dispersion of zinc stearate (with an average particle size of 0.9 μm)	
	(trade name "Hymicron F-930", product of Chukyo Yushi Co., Ltd.)	13 parts
10	Water	279 parts

[0039]

• Gloss layer coating composition

A gloss layer coating composition was prepared by mixing the following:

15	Urethane acrylate oligomer (trade name "EB294", product of Daicel-UCB Co., Ltd.)	70 parts
	Trimethylolpropane triacrylate	20 parts
	Silicone acrylate	
20	(trade name "EB350", product of Daicel-UCB Co., Ltd.)	8 parts
	Polysiloxane (trade name "PERENOL S43", solid conc. 30%, product of San Nopco Limited)	2 parts
25	In addition, before forming a gloss layer, a	

back layer coating composition was applied to the opposite side of the substrate in an amount of 1.5 g/m² on a dry weight basis by a bar coating method, after which the obtained coating was subjected to a smoothing treatment 5 with a super calender.

[0040]

• Back layer coating composition

A back layer coating composition was prepared by mixing the following:

10	Sodium polystyrene sulfonate (solid conc. 33%) (trade name "CHEMISTAT SA-9", product of Sanyo Chemical Industries, Ltd.)	30 parts
	SBR latex (solid conc. 50%) (trade name "0528", product of JSR Corporation)	70 parts
15	10% aqueous solution of oxidized starch (trade name "ACE A", product of Oji Cornstarch Co., Ltd.)	150 parts
	60% slurry of kaolinitic clay	67 parts
20	Water	83 parts

[0041]

Example 2

A heat-sensitive coloring layer coating composition obtained as described in Example 1 was applied 25 to one surface of commercially available synthetic paper

(trade name "YUPO FPG80", product of YUPO Corporation) in an amount of 5.0 g/m² on a dry weight basis by a bar coating method, and thereon was applied an intermediate layer coating composition obtained as described in Example 5 1 in an amount of 1.5 g/m² on a dry weight basis. To the resultant intermediate layer, a gloss layer coating composition obtained as described later was applied in an amount of 3.5 g/m². Thereafter, the coated surface was brought into close contact with a chromium-plated highly 10 smooth metal plate, and the formed gloss layer was then cured by irradiation with an electron beam from the back layer side at an absorbed dose of 3.0 Mrads and an accelerating voltage of 175 kV with an electron-curtain type electron beam accelerator (product of Energy Sciences, 15 Inc.). After the completion of the curing, the metal plate was separated from the gloss layer, whereby a heat sensitive recording sheet was obtained. As in Example 1, before forming the gloss layer, a back layer coating composition was applied to the opposite side of the 20 substrate in an amount of 1.5 g/m² on a dry weight basis by a bar coating method, after which the obtained coating was subjected to a smoothing treatment with a super calender.

[0042]

25 A gloss layer coating composition was obtained

by mixing the following:

	Epoxy acrylate oligomer	
	(trade name "EB3710",	
	product of Daicel-UCB Co., Ltd.)	60 parts
5	Trimethylolpropane triacrylate	30 parts
	Silicone acrylate	
	(trade name "EB350",	
	product of Daicel-UCB Co., Ltd.)	8 parts
	Polysiloxane	
10	(trade name "PERENOL S43", solid conc. 30%,	
	product of San Nopco Limited)	2 parts
	[0043]	

Example 3

A heat-sensitive coloring layer coating
15 composition obtained as described later was applied to one
surface of commercially available synthetic paper (trade
name "YUPO FPG80", product of YUPO Corporation) in an
amount of 4.5 g/m² on a dry weight basis by a bar coating
method, and thereon was applied an intermediate layer
20 coating composition in an amount of 1.5 g/m² on a dry
weight basis. Subsequently, a gloss layer coating
composition was applied to a 75- μ m-wide PET film (trade
name "Lumirror T", product of TORAY Industries, Inc.) in
an amount of 4.0 g/m², and the coated surface was brought
25 into close contact with the intermediate layer. The

formed gloss layer was then cured by irradiation with an electron beam from the PET film side at an absorbed dose of 3.0 Mrads and an accelerating voltage of 175 kV with an electron-curtain type electron beam accelerator (product 5 of Energy Sciences, Inc.). After the completion of the curing, the PET film was separated from the gloss layer, whereby a heat sensitive recording sheet was obtained. As in Example 1, before forming the gloss layer, a back layer coating composition was applied to the opposite side of 10 the substrate in an amount of 1.5 g/m² on a dry weight basis by a bar coating method, after which the obtained coating was subjected to a smoothing treatment with a super calender.

[0044]

15 A gloss layer coating composition was obtained by mixing the following:

urethane acrylate oligomer (trade name "EB284", product of Daicel-UCB Co., Ltd.)	65 parts
20 Trimethylolpropane triacrylate	25 parts
Silicone acrylate (trade name "EB350", product of Daicel-UCB Co., Ltd.)	7 parts
25 Polysiloxane (trade name "PERENOL S43", solid conc. 30%,	

product of San Nopco Limited)

3 parts

[0045]

Comparative Example 1

A heat-sensitive recording sheet was obtained in
5 the same manner as in Example 1 except that the gloss
layer coating composition was not brought into close
contact with the PET film and was cured by being directly
irradiated with an electron beam.

Comparative Example 2

10 A heat-sensitive recording sheet was obtained in
the same manner as in Example 2 except that the gloss
layer coating composition was not brought into close
contact with the metal plate and was cured by being
directly irradiated with an electron beam.

15 Comparative Example 3

A heat-sensitive recording sheet was obtained in
the same manner as in Example 3 except that the gloss
layer coating composition was applied to the intermediate
layer, in stead of to the PET film, and that the
20 composition was cured by being directly irradiated with an
electron beam.

[0046]

The heat-sensitive recording sheets obtained in
Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 to 3, having a
25 width of 110 mm, were examined for glossiness and image

clarity and, further, subjected to a recording operation using a thermal printer (available under the trade name of "UP-860", from Sony Corporation) to examine for recording irregularity. The sheets were rated on the following 5 criteria.

(1) Glossiness

The glossiness was measured for five times in accordance with the procedure of JIS-Z-8741 (specular gloss at an incident angle of 75 degrees and an acceptance angle of 75 degrees) using a glossmeter (available under the trade name of "VG-10", from Nippon Denshoku Industries, Co., Ltd.), and the results were averaged.

[0047]

(2) Image clarity

15 The image clarity was expressed in terms of the value of distinctness of image measured at an optical comb width of 2 mm in accordance with JIS-K-7105.

(3) Image quality

20 Each of the five recorded heat-sensitive recording sheets were visually inspected for distinctness, contrast and density irregularity in the image, and rated on the following criteria. o: Good; o~Δ: Fairly good; Δ: Neither good nor bad, Δ~×: Fairly bad; ×: Bad. As is apparent from the results shown in Table 1, the heat-sensitive recording sheets of Examples 1 to 3 provided

images that were excellent in glossiness, image clarity and uniformity and free of density irregularities, whereas the heat-sensitive recording sheets of Comparative Examples 1 to 3 provided images that were inferior in 5 glossiness and image clarity.

[0048]

[Table 1]

	Glossiness	Image clarity	Recording irregularity
Ex. 1	91	95	○
Ex. 2	92	94	○
Ex. 3	92	95	○
Comp. Ex. 1	86	78	△
Comp. Ex. 2	85	76	△
Comp. Ex. 3	87	75	△

10

[0049]

[Effects of the Invention]

As is evident from Table 1 above, the heat-sensitive recording sheet of the present invention

-35-

provides recorded images that are excellent in image quality, as well as in glossiness and image clarity, and thus is very useful in practical applications.

[Amendment]

[Submission Date] September 10, 1993

[Amendment 1]

5 [Document to Be Amended] Specification

[Item to Be Amended] 0022

[Method of Amendment] Change

[Contents of Amendment]

[0022]

10 In the intermediate layer, the resin is contained in an amount of preferably 20 to 80% based on the solids of the intermediate layer. If the resin is contained in an amount of more than 80%, sticking may be caused during recording. If the resin is contained in an 15 amount of less than 20%, the barrier property of the coating film is degraded, thereby causing fogging and, additionally, the ability to prevent penetration of the inner coating layer coating composition is decreased, ultimately failing to strengthen the adhesion between the 20 heat-sensitive coloring layer and the gloss layer.

[Amendment 2]

[Document to Be Amended] Specification

[Item to Be Amended] 0023

[Method of Amendment] Change

25 [Contents of Amendment]

[0023]

The pigment to be contained in the intermediate layer of the invention can be suitably selected from those used for the heat-sensitive coloring layer. Preferably, 5 the pigment is used in an amount of 20 to 80% based on the solids of the intermediate layer. An amount of less than 20% degrades the adhesion property of the ionizing radiation-curable resin, whereas an amount of more than 80% degrades the barrier property. If required, the 10 intermediate layer of the invention may further contain a cross-linking agent and a lubricant, suitably selected from those used for the heat-sensitive coloring layer. Preferably, the amount of the cross-linking agent and the lubricant to be contained is 30% or less and 10% or less, 15 respectively, based on the solids of the intermediate layer.

(continued from the front page)

20 (72) Inventor: Masahiro KAMIYA
c/o Tokyo Shohin Kenkyusho of New
Oji Paper Co., Ltd., 1-10-6,
Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-32740

(43)公開日 平成7年(1995)2月3日

(51)Int.Cl.⁶

B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

6956-2H

B 41 M 5/ 18

B

6956-2H

101 E

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全9頁)

(21)出願番号

特願平5-202039

(22)出願日

平成5年(1993)7月23日

(71)出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 松林 克明

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品研究所内

(72)発明者 斎藤 修二

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品研究所内

(72)発明者 山内 啓滋

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱記録体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 画質が良好で、高い光沢と写像性を有する感熱記録体。

【構成】 基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上、又は該感熱発色層上に設けた中間層上に、一面が該感熱発色層上又は該中間層上に圧着されていて、他面が高平滑成型面に圧着されている、電子線によって硬化する光沢層形成用塗料層を設け、ついで電子線照射を施して該塗料層を硬化させ、しかる後に該高平滑成型面から硬化塗料層を剥離することを特徴とする感熱記録体の製造方法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上、又は該感熱発色層上に設けた中間層上に、一面が該感熱発色層上又は該中間層上に圧着されていて、他面が高平滑成型面に圧着されている、電子線によって硬化する光沢層形成用塗料層を設け、ついで電子線照射を施して該塗料層を硬化させ、かかる後に該高平滑成型面から硬化塗料層を剥離することを特徴とする感熱記録体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感熱記録体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、画質が良好であることに加えて、高い光沢、写像性を有する記録画像が得られる感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録体は、一般に紙、合成紙、又はプラスチックフィルム等からなる支持体の片面上に、電子供与性ロイコ染料のような無色又は淡色の発色性物質と、電子受容性のフェノール化合物のような有機酸性顔色剤と、接着剤とを主成分として含む感熱発色層を設けたものであって、これら発色性染料と顔色剤とを熱エネルギーによって反応させて発色記録画像をえることができる。このような感熱記録体は、記録装置がコンパクトでしかも安価であり、かつ保守が容易であることなどの利点を有し、ファクシミリや自動券売機、科学計測機の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用等の各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】 その中で記録画像の均一性、高解像度が必要なCRT医療計測用の画像プリンター及び、寸法安定性、細線記録の必要なCADプロッターには複層構造を有する合成紙や、必要に応じて無機顔料を含有する2軸延伸した熱可塑性樹脂フィルムが使用されている。一方、ビデオプリンター用紙等の高付加価値感熱記録体には高画質に加え、高い光沢、写像性を有することが要望されている。ただし、記録画像の均一性、解像度といった画質に加え、高い光沢、写像性を有するためには、基材の地合、クッション性等に加えて感熱記録体最表面層を高平滑にする必要がある。

【0004】 感熱記録体の最表面層を高平滑にするには、例えば、特開昭62-279980号公報に提案されているような紫外線、電子線により硬化する塗料を使用する方法がある。しかし、この方法では、硬化時の収縮により表面にさざ波状模様が生じるため、高い光沢は得られても高い写像性を得ることができず、品質的に不十分であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来の感熱記録体の有する上記問題点を解消し、画質が良好であるこ

10

20

20

30

40

とに加えて高い光沢、写像性を有する感熱記録体を提供することを目的するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、感熱記録体に光沢層を設ける場合、電子線照射により硬化しうる不飽和有機化合物を主成分とする塗料を、基材感熱発色層もししくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層上に塗工し、高い平滑表面を有する成型面に圧着させた後、電子線により硬化させるか、あるいは該成型面上に該塗料を塗工し、基材感熱発色層もししくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層に圧着させた後、電子線により硬化させ、その後該成型面から剥離させることで、該成型面の有する高い平滑性を電子線により硬化された光沢層表面に転写させ、硬化収縮に伴うさざ波状模様が全くなく高い光沢と写像性を付与することができることを見いだし本発明を完成した。

【0007】 本発明は、基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上、又は該感熱発色層上に設けた中間層上に、一面が該感熱発色層上又は該中間層上に圧着されていて、他面が高平滑成型面に圧着されている、電子線によって硬化する光沢層形成用塗料層を設け、ついで電子線照射を施して該塗料層を硬化させ、かかる後に該高平滑成型面から硬化塗料層を剥離することを特徴とする感熱記録体の製造方法からなる。

【0008】 上記本発明の方法をさらに詳述すると、本発明は、基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上、又は該感熱発色層上に設けた中間層上に光沢層を形成する感熱記録体の製造方法において、該光沢層を、

(1) a 感熱発色層上又は該中間層上に電子線硬化性の塗料層を形成し、
b 該塗料層を高平滑成型面に圧着させた後、
c 電子線照射を施して該塗料層を硬化させ、
d ついで、該成型面から硬化塗料層からなる光沢層を剥離する方法、あるいは、

(2) a' 高平滑成型面上に電子線硬化性塗料層を形成し、
b' 該塗料層に該感熱発色層又は該中間層を圧着させた後、

c' 電子線照射を施して該塗料層を硬化させ、
d' ついで、該硬化塗料層からなる光沢層を該高平滑成型面から剥離する方法、のいずれかの方法で製造することを特徴とするものである。

【0009】 本発明で使用する支持体は、ポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練し、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを1~2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、及びポリエチレン、ポリプロピレン、エチ

レン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂単独又は混合物を加熱混練し、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルムや、これらの樹脂に白色無機顔料を混合し、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、ロール紙、再生紙、塗工紙等のパルプ繊維から製造されたものが使用できる。パルプ繊維からなる支持体は画像の均一性を良くするため、あらかじめ塗工層を設けた後、感熱層を塗工することが望ましい。

【0010】本発明の感熱発色層は、無色、又は淡色の電子供与性ロイコ染料、加熱により該ロイコ染料を発色させる有機酸性物質及び接着剤を主成分として含有するほか、必要に応じて架橋剤、顔料、熱可塑性物質を添加した感熱発色層塗料を塗工することにより設けることができる。感熱発色層の塗工量は、発色感度、発色濃度の点で一般に3~15g/m²が好ましい。塗工方法はエアナイフ方式、マイヤーパー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式等の従来から当業者で使用されている方式を利用することができる。また感熱発色層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより塗工性を高め、記録濃度、感度を向上させることができる。

【0011】発色性染料としては、顔色材と加熱下に反応して発色することができる無色又は淡色の電子供与性ロイコ染料が用いられる。本発明に用いられる発色性染料は、例えば、2, 2-ビス[4-[6'-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-3'-メチルスビロ（フタリド-3, 9'-キサンテン）-2'-イルアミド]フェニル]プロパン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-メチル-N-シクロヘキシル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-（p-メチルフェニル）アミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（メタトリフルオロメチル）アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-イソベンチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N, N-ジブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のフルオラン系染料の少なくとも1員からなるものである。

【0012】本発明に用いられる顔色剤は、発色性染料と加熱下に反応してこれを発色させることのできる電子受容性有機酸性物質からなるものである。このような顔色剤は、常温以上、好ましくは70℃以上で液化又は気化して、上記発色性染料と反応してこれらを発色せるものである。顔色剤は発色濃度を最高とするため、通

10 常、発色性染料1重量部に対し1~5重量部、好ましくは1.5~3重量部の割合で混合使用される。
【0013】顔色剤は、例えば、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-クロロフェノール）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-メチルフェノール）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2, 6-t-ブチルフェノール）、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-t-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、及び3, 4-ジヒドロキシフェニル-p-トリスルホンなどから選ばれた少なくとも1員からなるものである。
【0014】本発明において、感熱発色層に含まれる接着剤は水溶性樹脂及び水分散性樹脂のいずれも使用可能である。例えば、ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、キトサン、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアマイト、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合樹脂、イソプロピレン-無水マレイン酸共重合樹脂等の水溶性樹脂、及び、酢酸ビニルエマルジョン、アクリル酸エステル共重合エマルジョン、メタクリル酸エステル共重合エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、SBRラテックス、MBRラテックス等の乳化物で最低造膜温度が20℃以下の造膜性の良好な水分散性樹脂を単独又は混合して使用することができる。

【0015】しかし、前記発色性染料及び顔色剤の各分散液と混合したときに混合液が発色したり、凝集したり、あるいは高粘度になったりしないことが必要であり、また形成された感熱記録層皮膜が強韌であること、減感作用がないことが必要である。感熱発色層中の接着剤の配合量は感熱発色層の固形分に対し8~20%が望ましく、8%未満では塗膜強度が低い欠点があるし、20%を越すと感度が低下する問題がある。

【0016】また感熱発色層の耐水性を向上させるため

には、樹脂を硬化させるための架橋剤を使用することができます。例えば、グリオキザール、ジアルデヒドテンブン等ジアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、グリセリングリシジルエーテル等のジグリシジル系化合物、ジメチロールウレア化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物、並びに過硫酸アンモニウムや塩化第二鉄、及び塩化マグネシウム、四ホウ酸ソーダ、四ホウ酸カリウム等の無機化合物又はホウ酸、ホウ酸トリエスチル、ホウ素系ポリマーを感熱発色層の固形分に対し1~10%の範囲で用いることができる。

【0017】顔料は、感熱発色層の白色度向上、ステイック、カスの減少のため、白色度が高く、平均粒径が5μm以下の微粒子顔料を使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料、並びに、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機顔料が使用できる。顔料の配合量は、発色濃度を低下させないため、感熱発色層の固形分に対して40%以下が望ましい。

【0018】熱可融性物質としては、例えば、ステアリン酸アミド、ステアリン酸ビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド、ベヘニン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エスチルワックス等のワックス類（又は滑剤）、テレフタル酸ジメチルエスチル、テレフタル酸ジブチルエスチル、テレフタル酸ジベンジルエスチル、イソフタル酸ジブチルエスチル、1-ヒドロキシナフト工酸フェニルエスチル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、炭酸ジフェニル、p-ベンジルビフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 4-ジ-t-ブチル-3-メチルフェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)等のヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、及び2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン等の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等がある。

【0019】熱可融性物質は、一般に顔料1重量部に50m²を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やす

対して4重量部以下の割合で感熱発色層に含まれていることが好ましい。更に、感熱発色層塗料のヌレを良くしハジキをなくすため、アセチレングリコール、ジアルキルスルホコハク酸塩等のヌレ性向上剤や顔料の分散剤、消泡剤、蛍光染料等を添加することができる。

【0020】本発明の感熱記録体には光沢層と感熱発色層との密着性、光沢層塗工、硬化時の地発色防止等の点から感熱発色層と光沢層の間に中間層を設けることは有効である。この場合、感熱発色層上に水溶性及び/又は水分散性樹脂、顔料、滑剤及び架橋剤を主成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が1.0~5.0g/m²となるように塗工してえることができる。塗工量が1.0g/m²未満であれば塗膜が均一に形成されないため、ピンホールや塗工欠陥が存在し、画質、表面性を低下させる原因となる。塗工量が5.0g/m²を越すと感度が低下し、印字濃度が薄くなる欠点がある。塗工方式は感熱発色層の塗工に利用した方法と同様な方法が利用できる。

【0021】また中間層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより、光沢層の塗工性を高め、記録濃度、感度、光沢を向上させることができる。本発明の中間層に使用される水溶性及び/又は水分散性の樹脂は結晶性が乏しく、造膜性が良好で、接着力が強く、さらに乾燥後、無色透明の連続皮膜となることが望ましい。このような樹脂は感熱発色層に使用する樹脂の中から適宜選択して使用することができる。

【0022】中間層の樹脂配合量は、中間層固形分に対し20~80%、顔料は20~40%の範囲が良好であり、樹脂の配合比が80%を越すと記録時にステイックが発生する問題がある。また、樹脂の配合比が20%未満では、塗膜のパリヤー性が低く地発色が起きる塗料では、塗料の浸透防止能力が不足し、また感熱発色層と光沢層の密着性の改善効果も減少する。

【0023】本発明の中間層に使用される顔料は感熱発色層に使用する顔料の中から適宜選択して使用することができる。顔料の配合量は、中間層の固形分に対し、それぞれ20~80%が望ましい。20%未満では電離放射線硬化性樹脂の接着性が低下するし、80%を越えて配合するとパリヤー性が低下する問題がある。また、本発明の中間層には必要に応じて架橋剤及び滑剤を配合することができる。架橋剤及び滑剤は感熱発色層に使用したものの中から適宜選択して使用することができる。架橋剤及び滑剤の配合量は中間層の固形分に対しそれぞれ80%以下及び10%以下が望ましい。

【0024】本発明の光沢層は、感熱発色層又は中間層上に電子線により硬化する化合物、顔料、滑剤を主成分とする塗料を塗工量が0.5~10.0g/m²となるように塗工して得ることができる。塗工量が10.0g/m²を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やす

ことで対処しても、印字濃度が低くなる欠点がある。塗工量が0.5g/m²未満では、硬化後成型面からの剥離性が劣ることに加え、高い写像性、光沢度を得ることが難しい。

【0025】本発明の電子線硬化性光沢層塗料を硬化する方法としては、感熱発色層上又は感熱発色層上に設けた中間層上に直接電子線硬化性塗料を塗工し、高平滑成型面と圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは高平滑成型面側から電子線を照射して硬化させる方法と、あらかじめ高平滑成型面上に電子線硬化性塗料を塗工後、感熱発色層又は感熱発色層上に設けた中間層と圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは高平滑成型面側から電子線を照射して硬化させる方法がある。後者の方法は、感熱発色層を発色させる有機溶剤を含有する電子線硬化性塗料の場合でも、溶剤を蒸発させた後感熱発色層又は中間層と圧着させるので、溶剤による地発色の問題がない利点がある。

【0026】本発明の光沢層に用いられる電子線によって硬化する化合物としては、エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレート系モノマーあるいはオリゴマー等を使用することができ、特に限定するものではないが、例えば単官能モノマーとしてはN-ビニルビロリドン、アクリロニトリルあるいはその誘導体、スチレンあるいはその誘導体、アクリラミド等のアミド基含有モノマー、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、ε-カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート等のアクリレートあるいはメタクリレートをあげることができる。

【0027】また、エチレン性不飽和結合を2つ以上有するモノマーとしては、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジアクリレートをあげることができる。

【0028】さらに、滑剤としての性能を付与されたものとして、ステアリル変性ペントエリスリトールジア

リレート、ラウリル(メタ)アクリレートのような脂肪酸のアクリレートあるいはメタクリレート、シリコーン変性(メタ)アクリレート、フッ素変性(メタ)アクリレート等がある。これらエチレン性不飽和結合を1つ以上有する化合物は、必要に応じ1種又は2種以上を混合して使用してよい。

【0029】上記のエチレン性不飽和結合を有するモノマーに、分子内にエチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレートオリゴマー、例えばウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、ブタジエン変性アクリレートオリゴマー等を1種以上配合することは、光沢層の可撓性、強韌性の点から有効である。以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマーの粘度が高い場合は、有機溶剤で希釈したものを塗工後乾燥させ、あるいは取扱いを容易にするためエマルジョン化したもの、また水溶性を有する場合は水で希釈したものを塗工後乾燥させ、その後電子線により硬化させることは可能である。

【0030】本発明の電子線により硬化する組成物中にこれらの組成物に可溶な重合体を加えてもよいが、重合体の配合量が多過ぎると塗膜の硬化性が低下し、耐傷性、耐有機溶剤性等の点から好ましくない。光沢層に使用する顔料は感熱発色層に使用したものの中から適宜選択して使用することができるが、塗工性、硬化性に影響を与えない範囲が望ましい。エチレン性不飽和結合を有さない非反応性の滑剤は必要に応じて使用することはできるが、他の非反応性物質同様、硬化性の低下が問題とならない範囲で配合することが望ましい。

【0031】光沢層に使用される非反応性滑剤は、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、ラウリルリン酸エステル、オレイルリン酸エステル、ステアリルリン酸エステル等のアルキルリン酸エステル及びアルカリ金属塩、又はアミン塩、ラウリルスルホン酸エステル、オレインスルホン酸エステル、ステアリルスルホン酸エステル等のアルキルスルホン酸エステル及びアルカリ金属塩、又はアミン塩、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル、モノラウリル酸ジグリセリル、ジラウリル酸ジグリセリル、モノラウリル酸テトラグリセリル、モノラウリル酸ヘキサグリセリル、モノラウリル酸デカグリセリル等のポリグリセリン脂肪酸エステル等があり、その中から減感作用、消色作用、地発色作用のないものを選択する必要がある。

【0032】電子線照射に用いられる電子線加速器としては、特にその方式に限定ではなく、例えばエレクトロンカーテン方式、スキャニング方式などの電子線照射装置

を使用することができる。これらの中でも比較的安価で大出力の得られるエレクトロンカーテン方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は100kV以上であることが好ましく、吸収線量としては、基材への損傷を最小限に抑える点から、硬化が十分な範囲内ができるだけ少ないことが好ましい。

【0033】上述のようにして形成される光沢層の表面は高平滑性を有し、高い光沢と写像性を示すが、具体的にはJIS-Z-8714で規定される75度光沢が80%以上であること、またJIS-K-7105で規定される像鮮鋭度のうち光学くしの幅2mmを使用した時の値を写像性の尺度にした場合、80%以上、好ましくは90%の値を示すことが望ましい。

【0034】本発明に使用される高平滑性を有する成型面としては、金属製ドラム、金属製ロール、金属製フィルム、プラスティックフィルム等のように寸法安定性があれば使用可能であり、表面は高度に磨かれた鏡面光沢を有することが必要である。必要に応じて成型面からの剥離を容易にするために成型面にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸系離型剤、ポリエ*20

・感熱発色層の塗料調整

A液（感熱発色性染料分散液）

3-(N,N-ジブチル)アミノ-6-メチル-7-	20部
アニリノフルオラン	20部
10%ポリビニールアルコール水溶液	10部
水	
B液（顔色剤分散液）	
4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニル	50部
スルホン	
10%ポリビニールアルコール水溶液	50部
水	25部

【0037】A液、B液をそれぞれ別々にウルトラビスコミルで分散、粉碎し、平均粒径が1.0±0.3μmとなるように調整した。A液 30部、B液 90部、60%炭酸カルシウムスラリー52部、10%ポリビニルアルコール水溶液40部、SBRラテックス（固形

※分50%、旭化成、商標：L-1537）28部、ステアリン酸アミド（固形分26.5%、中京油脂製、商標：セロゾールA-877）11部、水82部を混合し、感熱発色層塗料とした。

【0038】

・中間層塗料（固形分15%）

60%カオリナイトクレー（平均粒径0.6μm）分散液	42部
カルボン酸変性ポリビニルアルコール水溶液（固形分10%）	
（日本合成化学（株）製、商標：ゴーセナールT-330）	200部
アクリルエマルジョン（固形分40%、日本触媒（株）製、商標：SC-2250）	100部
ジメチロール尿素溶液（固形分30%、昭和電工（株）製、商標：J-001）	33部
40%ステアリン酸亜鉛分散液（平均粒径0.9μm）	
（中京油脂（株）製、商標：ハイミクロンF-930）	13部
水	279部

を混合し、中間層塗料とした。

【0039】

・光沢層塗料

ウレタンアクリレートオリゴマー

*チレンワックス等のワックス、又はシリコーン系化合物等の離型剤を塗布してもよい。

【0035】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

実施例1

市販の合成紙（王子油化成紙（株）製、商標：ユボF PG80）の片面に次に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が5.5g/m²となるようにバー塗工方式で塗工し、その上に中間層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m²となるように塗工後、更にその上に光沢層塗料を3.0g/m²塗工し、塗工面を75μm PETフィルム（東レ製、商標：ルミラーT）に圧着させ、PETフィルム側からエレクトロンカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175kV、PETフィルム下の吸収線量3.0Mradの電子線を照射して光沢層を硬化させ、硬化後PETフィルムを光沢層から剥離して感熱記録体を得た。

【0036】

11	12
(ダイセルUCB製、商標：EB294)	70部
トリメチロールプロパントリアクリレート	20部
シリコーンアクリレート	
(ダイセルUCB製、商標：EB350)	8部
ポリシロキサン（固形分30%、サンノブコ製、 商標：ペレノールS43）	2部

を混合し、光沢層塗料とした。なお、光沢層を設ける前に、反対面にバック層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m²となるようにバーライド方式で塗工した後、スーパー＊

・バック層塗料	
ポリスチレンスルホン酸ソーダ（固形分33%）	
(三洋化成(株)製、商標：ケミスタットSA-9)	30部
SBRラテックス（固形分50%）	
(日本合成ゴム(株)製、商標：0528)	70部
10%酸化澱粉水溶液	
(王子コーンスターク(株)製、商標：エースA)	150部
60%カオリナイトクレースラリー	67部
水	83部

を混合し、バック層塗料とした。

【0041】実施例2

市販の合成紙（王子油化合成紙（株）製、商標：ユボF PG80）の片面上に実施例1に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が5.0g/m²となるようにバーライド方式で塗工し、その上に実施例1に示す中間層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m²となるように塗工後、更にその上に下記に示す光沢層塗料を3.5g/m²塗工し、塗工面をクロムメッキを施した高平滑金属板に圧着させ、※

※感熱記録体バック層側からエレクトロンカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175kV、光沢層下の吸収線量3.0Mradの電子線を照射して光沢層を硬化させ、硬化後金属板を光沢層から剥離して感熱記録体を得た。なお、反対面には、実施例1と同様光沢層を設ける前にバック層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m²となるようにバーライド方式で塗工した後、スーパー＊で平滑処理を行った。

【0042】

・光沢層塗料	
エポキシアクリレートオリゴマー	
(ダイセルUCB製、商標：EB3710)	60部
トリメチロールプロパントリアクリレート	30部
シリコーンアクリレート	
(ダイセルUCB製、商標：EB350)	8部
ポリシロキサン（固形分30%、サンノブコ製、 商標：ペレノールS43）	2部

を混合し、光沢層塗料とした。

【0043】実施例3

市販の合成紙（王子油化合成紙（株）製、商標：ユボF PG80）の片面上に次に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が4.5g/m²となるようにバーライド方式で塗工し、その上に中間層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m²となるように塗工後、75μmPETフィルム（東レ製、商標：ルミラーT）上に光沢層塗料を4.0g/m²塗工し、塗工面を中間層に圧着させ、PETフィルム

側からエレクトロンカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175kV、PETフィルム下の吸収線量3.0Mradの電子線を照射して光沢層を硬化させ、硬化後PETフィルムを光沢層から剥離して感熱記録体を得た。なお、反対面には、実施例1と同様光沢層を設ける前にバック層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m²となるようにバーライド方式で塗工した後、スーパー＊で平滑処理を行った。

【0044】

・光沢層塗料	
ウレタンアクリレートオリゴマー	
(ダイセルUCB製、商標：EB284)	65部
トリメチロールプロパントリアクリレート	25部
シリコーンアクリレート	
(ダイセルUCB製、商標：EB350)	7部

13

ボリシロキサン（固形分30%、サンノブコ製、
商標：ペレノールS43）

を混合し、光沢層塗料とした。

【0045】比較例1

実施例1において、PETフィルムに圧着させずに塗料に直接電子線を照射して硬化させた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を作製した。

比較例2

実施例2において、金属板と圧着させずに塗料に直接電子線を照射して硬化させた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を作製した。

比較例3

実施例3において、PETフィルムに塗工する代わりに中間層上に塗工して、塗料に直接電子線を照射して硬化させた以外は、実施例3と同様にして感熱記録体を作製した。

【0046】実施例1～3、比較例1～3で得られた10mm幅の感熱記録体の光沢、写像性及び市販の感熱プリンター（ソニー（株）製：商標UP-860）で記録を行った場合の記録ムラを以下に示す方法で評価した。

* (1) 光沢

JIS-Z-8741の方法（入射角75度、受光角75度の鏡面光沢度）に従い、グロスマーター（日本電色工業製、VG-10）で測定し5回の測定値を平均した。

【0047】(2) 写像性

JIS-K-7105で規定される像鮮鋭度のうち光学くしの幅2mmを使用した時の値を写像性とした。

(3) 画質

記録物について、各5枚を視覚により、鮮明さ、コントラスト、画像の濃度ムラ等を判断し、5段階に評価した（○：良好、○～△：やや良好、△：普通、△～×：やや不良、×：不良）。結果は表1に示す通りであり、実施例1～3のものは光沢、写像性が高く、記録の均一性が良好で、濃度ムラのない記録が得られたのに対し、比較例1～3では、光沢写像性の低い、記録画像しか得られなかった。

【0048】

【表1】

表 1

No	光沢	写像性	濃度ムラ
実施例1	91	95	○
実施例2	92	94	○
実施例3	92	95	○
比較例1	86	78	△
比較例2	85	76	△
比較例3	87	75	△

【0049】

【発明の効果】表1から明かなように、本発明の感熱記録体は、画質が良好であることに加えて高い光沢と写像

性を有する記録画像が得られるものであり、実用上極めて有用なものである。

【手続補正書】

【提出日】平成5年9月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】中間層の樹脂配合量は、中間層固形分に対し20～80%の範囲が良好であり、樹脂の配合比が80%を越すと記録時にスティックが発生する問題がある。また、樹脂の配合比が20%未満では、塗膜のパリヤー性が低く地発色が起きる塗料では、塗料の浸透防止

能力が不足し、また感熱発色層と光沢層の密着性の改善効果も減少する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】本発明の中間層に使用される顔料は感熱発色層に使用する顔料の中から適宜選択して使用することができる。顔料の配合量は、中間層の固形分に対し、それぞれ20～80%が望ましい。20%未満では電離放

射線硬化性樹脂の接着性が低下するし、80%を越えて配合するとバリヤー性が低下する問題がある。また、本発明の中間層には必要に応じて架橋剤及び滑剤を配合することができる。架橋剤及び滑剤は感熱発色層に使用し

たものの中から適宜選択して使用することができる。架橋剤及び滑剤の配合量は中間層の固形分に対しそれぞれ30%以下及び10%以下が望ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 神谷 昌博
東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社商品研究所内